



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 08 809 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/00
C 08 L 23/02
C 08 L 23/12

②① Aktenzeichen: 198 08 809.4
②② Anmeldetag: 3. 3. 98
④③ Offenlegungstag: 9. 9. 99

⑦① Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Gurke, Thorsten, 45721 Haltern, DE; Simon, Ulrich,
44625 Herne, DE; Losensky, Hans-Willi, Dr., 53359
Rheinbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Vernetzende Basisschicht für Fixiereinlagen nach dem Doppelpunktverfahren
⑤⑦ Es wird eine vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden beschrieben, wobei die Vernetzungskomponente durch eine Polyolefin-Matrix geschützt wird und erst in der Schmelze vernetzt.

DE 198 08 809 A 1

Die Erfindung betrifft eine vernetzbare Schmelzkleberbeschichtung auf Basis einer Pulvernischung aus einem handelsüblichen, aminterminierten Copolyamid oder Copolyester und einem pulverisierten Extrudat, bestehend aus einem ataktischen Polyolefin und einem pulverförmigen Isocyanat oder einem Epoxid, zur Herstellung eines Basispunktes als Rückschlagsperre bei der Doppelpunktbeschichtung. Der Oberpunkt besteht aus einem aminregulierten Copolyamid, um eine gute Anbindung an den Unterpunkt zu gewährleisten. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Schmelzklebermasse zum rasterförmigen Beschichten von fixierbaren Einlagestoffen für die Bekleidungsindustrie, speziell Oberbekleidung. Statt des Copolyamids können auch OH-Gruppen terminierte Copolyester eingesetzt werden.

Um die Probleme hinsichtlich der reduzierten Wasch- und Reinigungsbeständigkeit sowie hinsichtlich der schwächeren Haftung zu lösen, sind verbesserte Schmelzklebermassen, aber auch verbesserte Beschichtungstechnologien entwickelt worden. Duo- oder Doppelpunktbeschichtungen sind z. B. in den Patenten DE-B 22 14 236, DE-B 22 31 723, DE-B 25 36 911 und DE-B 32 30 579 beschrieben.

Die Beschichtungsträger wurden dadurch verbessert, daß feinere Garne mit feintirigen Einzelfasern bis hin zum Mikrofaserbereich sowie Synthetikgarne, beispielsweise Hochbauschacryl- oder Polyestergarne, verwendet werden. Die ursprünglich verwendeten Gewebe sind weitgehend durch Webwirk- und Wirkvliese ersetzt worden, wobei die zuletzt genannten Stoffe eine Kombination aus Vliesen mit Wirkwaren darstellen. Diese neuen Kombinationen führen zu sehr weichen aber auch sehr offenen Konstruktionen, die noch höhere Anforderungen an die Beschichtungsmethoden und Schmelzklebermassen stellen, besonders hinsichtlich Rückschlag und Durchschlag der Schmelzklebermasse.

Kosten und Qualitätsgründe haben dazu geführt, daß die Beschichtungsmenge, die pro m² Einlagestoff aufgebracht wird, deutlich reduziert wurde. Während früher Auftragsmengen von 18-25 g/m² üblich waren, liegen diese heute bei 7-15 g/m².

Trotz dieser kleinen Mengen muß eine ausreichende Haftung und Beständigkeit gewährleistet sein, d. h., daß der Schmelzkleber nicht in die Einlage wegschlagen darf, denn dann steht er zur eigentlichen Verklebung nicht mehr zur Verfügung.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine wirkungsvolle Rückschlagsperre zu finden, die bei verminderter Beschichtungsmenge eine hohe Haftfestigkeit, eine gute Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht und eine gute Wasch- und Reinigungsbeständigkeit aufweist.

Es sind eine Reihe von Rückschlagsperren bekannt: vernetzende Acrylat- oder Polyurethandispersionen oder pulvergefüllte Pasten auf Basis hochschmelzender Copolyamide und Polyethylen oder hochviskoser thermoplastischer Polyurethanpulver.

Alle Systeme haben mehr oder weniger große Nachteile bei der Applikation, der Anbindung an den Oberpunkt oder Beständigkeit gegen Wäsche. Außerdem sind die Dispersionen auf rauen, haarigen Einlagen nicht einsetzbar.

Bei der Beschichtung selbstvernetzender Acrylat- oder Polyurethandispersionen kommt es schon während der Beschichtung zu teilweiser Vernetzung, was zu Schablonenbelag und damit Verstopfung der Schablonenlöcher führt. Aufwendiges Reinigen der Anlage ist notwendig. Zu großen Schwierigkeiten kommt es, wenn produktionsbedingter Stillstand eintritt. Außerdem ist die Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht ein Problem. Die hochviskosen

pulvergefüllten Systeme auf Basis Polyamid, Polyethylen und Polyurethan erfüllen nicht die geforderte Rückschlagsicherheit.

Bisher ist es nicht gelungen, ein stabiles vernetzbares System für den Basispunkt zu schaffen. Entweder konnten die vorzugsweise einsetzbaren Isocyanate nicht gegen Wasser stabilisiert werden (Matrix für Beschichtungspasten) oder die Aktivierungstemperaturen für die Vernetzung (größer 160°C) waren zu hoch.

Es ist nun überraschenderweise gelungen, ein sehr reaktives System gemäß der Patentansprüche mit einer Aktivierungstemperatur im Bereich von ca. 100 bis 130°C und Wasserbeständigkeit herzustellen. Die erfindungsgemäße vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden, zeichnet sich dadurch aus, daß die in der Schmelzklebermasse vorhandenen reaktionsfähigen Komponenten erst in der Schmelze unter Vernetzung reagieren. Die Vernetzungskomponente wird dabei durch Extrusion in ein Polyolefin in der Schmelze eingearbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein handelsübliches Copolyamid mit Aminendgruppen mit einem trimerisierten Diisocyanat, das durch Extrusion mit einem ataktischen Polyolefin passiviert wurde, gemischt und als wäßrige Paste im Rotationssiebdruck verarbeitet. Anstelle des Copolyamids kann auch ein Copolyester eingesetzt werden. Bei der anschließenden Trocknung im Ofen bei ca. 120°C wird die Vernetzung innerhalb von einigen Sekunden eingeleitet, damit eine vernetzte Rückschlagsperre für den Doppelpunkt erhalten wird. Damit können die üblichen Probleme isocyanathaltiger Systeme umgangen werden, die zum Beispiel darin bestehen, daß verkapselte Isocyanate (Caprolactam oder Oxime als Verkapselungsmittel oder durch Dimerisierung erhalten) zu hohe Aktivierungstemperaturen benötigen, außerdem sollten bei der Fixierung keine Fremdstoffe frei werden. Das andere Problem war, daß nicht blockierte Isocyanate schon in der Paste mit Wasser abreagieren.

Es mußte das Isocyanat gegen Wasser stabilisiert werden, auch gegen Diffusion von Luftfeuchtigkeit, um bei relativ niedrigen Temperaturen die Aktivierbarkeit zu gewährleisten. Dieses gelang überraschenderweise, indem das Isocyanat in ein Polyolefin-Polymer, vorzugsweise ataktisches Polypropylen, durch Extrusion eingebunden wurde, das kein Wasser durch Diffusion aufnimmt und einen Schmelzpunkt von ca. 120°C hat, und so niedrigviskos ist, so daß es möglich ist, beim Verpressen eine Reaktion des aminregulierten Copolyamids mit dem Isocyanat zu erreichen. Es eignen sich feste Isocyanate mit mehr als 2 freien NCO-Gruppen und einem Schmelzbereich von 100 bis 130°C. Das Polymer der Matrix darf mit dem Isocyanat nicht reagieren. Als Vernetzungskomponente eignen sich auch Epoxide mit einem Schmelzbereich von 90 bis 130°C, vorzugsweise 100 bis 120°C, einem Molekulargewichtsbereich von 2000 bis 6000, vorzugsweise 2500 bis 3000, und mehr als 2 Epoxidgruppen pro Molekül, als Beispiel sei Bisphenol A erwähnt.

Als Polymermatrix wird bevorzugt ataktisches Polypropylen eingesetzt. Es sollte eine Schmelzviskosität von 8000 bis 50 000 mPas bei 190°C und einen Erweichungsbereich von 80 bis 150°C, bevorzugt eine Schmelzviskosität von 8000 bis 30 000 mPas bei 190°C und einen Erweichungsbereich von 100 bis 140°C, aufweisen. Als handelsübliche Produkte eignen sich z. B. VESTOPLAST 408, 308, 508, 520, 703, 704, 708 und 750 von der Hüls AG. Das Polyolefin kann auch ein ataktisches α -Olefin-Copolymer oder ein Terpolymer auf der Basis von Ethen, Propen und 1-Buten mit den oben beschriebenen Eigenschaften sein. Um eine besonders gute Anbindung des Oberpunktes an den Basispunkt zu erreichen, empfiehlt es sich, ein aminreguliertes

Copolyamid als Oberpunktmaterial einzusetzen. Geeignete Produkte für den Basis- und Oberpunkt sind niedrigviskose, niedragschmelzende Typen. Der Schmelzpunkt sollte zwischen 90 und 150°C, bevorzugt zwischen 115 und 130°C, betragen mit einer Lösungsviskosität η_{rel} im Bereich von 1,2 bis 1,7, vorzugsweise 1,25 bis 1,4. Dadurch reagiert die Grenzschicht mit der Isocyanatpaste und schafft eine sehr beständige Verbindung der beiden Punkte. Die Beschichtungsmengen für den Basispunkt sollten 2 bis 5 g/m² betragen, bevorzugt 2,5 bis 4 g/m², für den Oberpunkt je nach Anwendung 4 bis 8 g/m², besonders 5 bis 7 g/m². Statt des Copolyamids können auch OH-Gruppen terminierte Copolyester auf Basis Terephthalsäure, Isophthalsäure und Butandiol oder Butandiol in Kombination mit kleinen Mengen anderer Dirole wie z. B. Hexandiol oder Polyethylenglykol, mit Schmelzpunkten von 100 bis 150°C, eingesetzt werden.

Der Basispunkt kann als Paste rasterförmig aufgetragen werden. Ebenso kann die reaktive Pulvermischung durch einen Streuprozess appliziert werden.

Beispiele

33,3 Gew.-% VESTANAT T 1890 wurden in einem Extruder bei 125°C mit 66,6 Gew.-% VESTOPLAST 408 homogen gemischt, granuliert, kaltvermahlen und über ein 50 µm Sieb klassiert.

25 Gew.-% des oben beschriebenen Pulvers wurden mit 75 Gew.-% VESTAMELT X 1027-P 1 im Schnellmischer gemischt.

Dieses Pulvergemisch wurde mit gängigen Dispergatoren und Verdickern, z. B. INTRASOL 12/18/5 und MIROX TX, der Firma Stockhausen, wie in DE-B 20 07 971, DE-B 22 29 308, DE-B 24 07 505 und DE-B 25 07 504 beschrieben, zu einer druckbaren Paste verarbeitet und mit einer Rotationssiebdruckanlage mit einer CP 66 Schablone auf ein 35 g Polyestergerüst mit Hochbauschgarn gedruckt. Der Auftrag betrug 2 g/m². Auf den noch nassen Pastenpunkt wurde VESTAMELT X 1027-P816 aufgestreut, der Überschuß abgesaugt und im Trockenofen bei 130°C getrocknet und angesintert. Der Oberpunkt hatte eine Auflage von 5 g/m², so daß das Gesamtgewicht 7 g/m² betrug.

Pastenrezeptur des Basispunktes:

1500 g Wasser
35 g MIROX TX (Polyacrylsäurederivat)
40 g INTRASOL 12/18/5 (ethoxilierter Fettalkohol)
600 g reaktives Pulvergemisch aus VESTOPLAST 408 und VESTANAT T 1890

Ergebnis:

Ein 5 cm breiter Streifen dieser Einlage wurde gegen einen silikonisierten Blusenstoff aus einer Baumwoll-Polyester-mischung bei einer Fugentemperatur von 127°C, 10 s und einem Lineardruck von 4 N fixiert, anschließend wurde der Verbund einer 60°C-Wäsche unterzogen.

Primärhaftung: 16 N/5 cm

60°C Wäsche: 12 N/5 cm

Rückvernetzung: 0,1 N/10 cm

Vergleichsbeispiel

Auf der gleichen Einlage wurde ein Pastensystem auf Basis Polyamid/Polyethylen appliziert und mit dem gleichen Oberpunktmaterial bestreut, getrocknet und gesintert. Es wurden die gleichen Mengen an Basispunkt und Oberpunkt aufgetragen.

Pastenrezeptur:

1500 g Wasser
35 g MIROX TX
40 g INTRASOL 12/18/5
400 g SCHÄTTIFIX 1820 (ND-Polyethylen)
200 g VESTAMELT 751-P1

Das SCHÄTTIFIX 1820 ist ein Niederdruck-Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 128–130°C und einem MFR-Wert von 20 g/10 min.

Ergebnis:

Primärhaftung: 9 N/5 cm

60°C Wäsche: 5 N/5 cm

Rückvernetzung: 0,9 N/10 cm

Der Vorteil der neuen Technologie ist, daß schon bei den Trockenbedingungen der Unterpunkt vernetzt und noch während des Aufschmelzens der Oberpunkt aufgrund seiner Aminterminierung mit dem Unterpunkt vernetzt und dadurch eine optimale Anbindung erhält. Da nach der Beschichtung der Unterpunkt stark im Molekulargewicht aufgebaut ist, kann er nicht mehr in das Gerüst absinken. Bei der anschließenden Fixierung wird das niedrigviskose Polyamid des Oberpunktes gezwungen, gegen den zu fixierenden Oberstoff zu fließen, da er nicht nach unten wegfließen kann, dadurch werden schon mit kleinsten Schmelzklebermengen sehr hohe Haftungen erzielt. Die Trennschicht zwischen Oberpunkt und Basispunkt, die bisher die Schwäche des Systems war, besonders bei der Wäsche, kann nicht so stark hydrolytisch angegriffen werden wie bei bisher bekannten Systemen und zeigt deshalb wesentlich höhere Beständigkeiten.

Eingesetzte Produkte:

VESTAMELT X 1027-P1 ist ein ternäres Copolyamid der Hüls AG auf Basis LL, CL und DDS/MPD mit Aminendgruppen. Schmelzpunkt 120°C, Aminendgruppen 100–400 mVal/kg, bevorzugt 250–350 mVal/kg.

VESTOPLAST 408-P1 ist ein ataktisches α -Olefin-Co-Terpolymer der Hüls AG mit einem Erweichungspunkt von 118°C und einer Schmelzviskosität bei 190°C von 8000 mPas.

VESTANAT T 1890/100 ist ein Polyisocyanat mit einer Funktionalität von 3–4, der Schmelzpunkt liegt bei 100–115°C. Es ist ein Produkt der Hüls AG.

Patentansprüche

1. Vernetzbare Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungskomponente in einer Polyolefinmatrix eingehunden ist und die reaktionsfähigen Komponenten erst in der Schmelze unter Vernetzung reagieren.
2. Schmelzklebermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungskomponente durch Extrusion in ein Polyolefin in der Schmelze eingearbeitet wird.
3. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin ein ataktisches Polypropylen mit einer Schmelzviskosität von 8000 bis 50 000 mPas (bei 190°C) mit einem Erweichungspunkt von 80 bis 150°C ist.
4. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin ein ataktisches Terpolymer auf Basis von Ethen, Propen und 1-Buten mit einer Schmelzviskosität von 8000 bis 50 000 mPas (bei 190°C) und einem Erweichungspunkt von 80 bis 150°C ist.

5. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin eine Schmelzviskosität von 8000 bis 30 000 mPas (bei 190°C) und einen Erweichungspunkt von 100 bis 140°C hat. 5
6. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungskomponente aus der Gruppe der Isocyanate stammt und mehr als zwei reaktive Gruppen pro Molekül hat. 10
7. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat einen Schmelzbereich von 100 bis 130°C aufweist.
8. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungskomponente ein Epoxid mit einem Schmelzbereich von 90 bis 130°C, einem Molekulargewichtsreich von 2000 bis 6000 und mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül eingesetzt wird. 15
9. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungskomponente ein pulverförmiges Isocyanat in ein ataktisches Polyolefin durch Extrusion eingebunden wird und mit einer zweiten Komponente, die ein Copolyamid oder Copolyester ist, reagiert. 20
10. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente ein amingeregeltes Copolyamid mit einem Schmelzbereich von 90 bis 150°C und einer Lösungsviskosität η_{rel} im Bereich von 1,2 bis 1,7 ist. 25
11. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Pulvermischung durch einen Streuprozeß appliziert wird. 30
12. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Pulvermischung in einer wäßrigen Paste dispergiert ist und durch Rotationssiebdruck auf ein Flächengebilde appliziert wird. 35
13. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Pulvergemisch als Basispunkt für die Doppelpunkttechnologie als Durchschlagssperre eingesetzt wird. 40
14. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Basispunkt aus einer Pulvermischung besteht und als Paste rasterförmig aufgetragen wird. 45
15. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberpunkt aus einem amingeregelten Copolyamid besteht. 50

55

60

65